

PCT/JP 03/11988

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2002年 9月20日

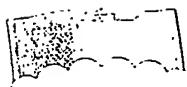
RECD 06 NOV 2003

出願番号 Application Number: 特願 2002-276076

PCT

[ST. 10/C]: [JP 2002-276076]

出願人 Applicant(s): 株式会社日立国際電気
堀田 将



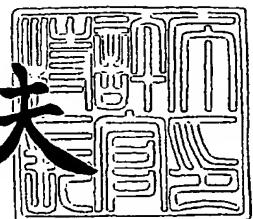
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月23日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 20210241A

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/205

【発明者】

【住所又は居所】 石川県辰口町旭台1-50

【氏名】 堀田 将

【発明者】

【住所又は居所】 石川県金沢市窪六丁目268-4

【氏名】 中田 靖則

【発明者】

【住所又は居所】 石川県松任市中町35

【氏名】 関 雅夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立
国際電気内

【氏名】 堀井 貞義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立
国際電気内

【氏名】 宮 博信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中野区東中野三丁目14番20号 株式会社日立
国際電気内

【氏名】 橋場 祥晶

【特許出願人】

【識別番号】 000001122

【氏名又は名称】 株式会社日立国際電気

【特許出願人】

【住所又は居所】 石川県辰口町旭台1-50

【氏名又は名称】 堀田 将

【代理人】

【識別番号】 100085637

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶原 辰也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015510

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法および被処理物処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバーピングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップと、を備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物としての半導体または金属に酸化膜を形成することを特徴とする請求項1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項3】 オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバーピングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップとを、備えていることを特徴とする被処理物処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造方法に関し、例えば、半導体集積回路装置（以下、ICという。）の製造方法において、ICが作り込まれる半導体ウエハ（以下、ウエハという。）に酸化膜を形成する酸化膜形成工程や、エッチング工程や、基板表面洗浄工程や、CVDによる薄膜形成工程や、処理室内のクリーニング工程を利用して有効な技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来のICの製造工程における熱酸化による酸化膜形成工程においては、酸化膜は酸素が使用された高温の熱処理によりウエハに形成されている（例えば、特許文献1参照）。ところが、ICの高集積化に伴って半導体素子や回路パターンの寸法の微細化が進み、ウエハに対する高温の熱処理がウエハに先に形成された半導体素子の特性や材質を変化させることが懸念されるために、熱処理温度は低下させることができることのできる酸化剤として、オゾン（O₃）が有望視されて

いる。例えば、酸素を使用した酸化膜形成工程における熱処理温度は、700～1000℃の高温度になるが、オゾンを使用した酸化膜形成工程においては、熱処理温度を500℃以下とすることが試みられている。

また、従来のICの製造工程における酸化膜形成工程を500℃以下の低温下で実施する酸化膜形成方法としては、プラズマを利用して反応種や酸素を活性化させ、ウエハを酸化させる方法がある。

【0003】

【特許文献1】

特開平7-176498号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

オゾンを使用した酸化膜形成方法においては、低い温度の下では充分な酸化速度が得られないので、熱処理温度は400℃程度以上に設定する必要がある。ところが、400℃以上の熱処理温度においては、オゾンが分解されてしまうので、オゾンによる酸化効果がなくなってしまうという問題点がある。つまり、オゾンの酸化力は熱処理温度の低温化を補うほど強くなく、新たな酸化剤の登場が待ち望まれている。

【0005】

また、

プラズマを利用して反応種や酸素を活性化させてウエハを酸化させる酸化膜形成方法においては、プラズマの衝撃によってウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にダメージが加えられてしまう問題点がある。

【0006】

本発明の目的は、低温下において酸化膜を形成することができる酸化膜形成技術および半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

第一の発明は、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバーリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップと、を備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法、で

ある。

第二の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物としての半導体または金属に酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第三の発明は、オゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップとを、備えていることを特徴とする被処理物処理方法、である。
。

第四の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、前記生成した気体と、半導体元素あるいは金属元素の少なくとも一つを含むガスとを含んだ雰囲気中で、熱CVD法により被処理物の上に半導体酸化膜あるいは金属酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第五の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物である半導体または金属をエッチングすることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第六の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物である半導体または金属の表面を洗浄することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第七の発明は、第一の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、被処理物である処理室の汚染物質を除去することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第八の発明は、第一の発明において、前記活性な気体を生成するステップにおいては、水酸基(OH)ラジカルを生成することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第九の発明は、第一の発明において、前記活性な気体は、OH基を含む気体であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十の発明は、第一の発明において、オゾンをバブリングする液体が、少なくとも水素原子(H)と酸素原子(O)とを含む液体であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十一の発明は、第一の発明において、オゾンをバブリングする液体が水（H₂O）であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十二の発明は、第一の発明において、オゾンをバブリングする液体が、脱イオン水（純水）であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十三の発明は、第一の発明において、オゾンをバブリングする液体が、過酸化水素水（H₂O₂）であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十四の発明は、第一の発明において、オゾンをバブリングする液体が、塩化水素（HCl）であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十五の発明は、第一の発明において、オゾンをバブリングする液体が、少なくともOH基を含む液体であることを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十六の発明は、第二の発明において、前記被処理物を処理するステップにおいては、処理温度を200～500℃として、被処理物である半導体または金属に酸化膜を形成することを特徴とする半導体装置の製造方法、である。

第十七の発明は、基板を処理する処理室と、オゾンを生成するオゾナイザと、オゾナイザによって生成したオゾンを少なくとも水素原子を含む液体中でバブリングさせることによって活性な気体を生成するバブラーと、バブラーにおいて生成した前記活性な気体を前記処理室に供給する供給管と、を備えていることを特徴とする基板処理装置、である。

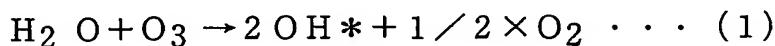
【0008】

前記の課題である低温下での酸化膜の形成を可能にするためには、低温下においても充分な酸化力のある酸化剤が必要である。そこで、本発明者らは、自然界で最も強力な酸化力を有する酸化剤であるOH⁻（水酸基イオン）またはOH*（水酸基ラジカル）に着目し、このOH*を効率よく生成して酸化剤として使用することにより、500℃以下の低温において酸化膜を形成することが可能となることを発明した。

【0009】

ところで、オゾンを水に溶かすために、水へのオゾンのバブリングが一般に使用されている。しかし、本発明者らは、オゾンを水の中でバブリングを行うことにより、OH*が生成される事実およびラジカル化したOH*はバブリングによっ

て大気中に放出される事実を発明した。オゾンを水の中でバーリングした際のオゾンと水の反応式としては、次の式（1）が考えられる。



なお、OH*を生成する他の方法としては、水蒸気とオゾンとを混合させる方法が考えられる。しかし、この方法においては気相中の水分子とオゾンとが衝突して反応する確率が小さいので、OH*を効率的に生成することはできない。そこで、本発明者らは、オゾンを水の中でバーリングして生成する方法を使用することにより、OH*をより一層効率的に生成して低温下での酸化膜の形成を達成するものとした。

【0010】

本発明者らは、オゾンを水の中でバーリングして生成したOH*を含む気体の低温下での酸化力を発明するために、オゾンを脱イオン水中へバーリングして生成した気体を使用して被処理物としてのシリコンウェハに酸化膜を形成する実験を行った。図1は実験に使用された酸化膜形成装置を示している。図1において、オゾナイザ1によって生成されたオゾン2はバーラ3A内の脱イオン水中3においてバーリングされる。バーリングによって生成されたOH*を含む気体（以下、酸化剤という。）4は供給管5により、石英からなるプロセスチューブ6によって形成された処理室7に導入される。処理室7は抵抗加熱式のヒータユニット8によって200°C、300°C、400°C、500°Cに加熱される。被処理物としてのシリコンウェハ9は処理室8に設置された保持台によって保持される。

【0011】

図2は実験によって得られた酸化膜形成時間と酸化膜の膜厚との関係を示すグラフである。図2において、横軸には酸化膜の形成時間（シリコンウェハをオゾンを脱イオン水中へバーリングして生成した気体に晒した時間。）（分）が取られ、縦軸には酸化膜の膜厚（nm）が取られている。実線の折れ線Aはオゾンを脱イオン水中へバーリングして生成した気体（以下、ウェットオゾンという。）を200°Cに加熱された処理室に導入した場合、破線の折れ線Bはウェットオゾンを300°Cに加熱された処理室に導入した場合、一点鎖線の折れ線Cはウェットオゾンを400°Cに加熱された処理室に導入した場合、二点鎖線の折れ線Dはウ

エットオゾンを500℃に加熱された処理室に導入した場合をそれぞれ示している。細い一点鎖線の折れ線Eは比較のためにバブリングしないオゾン（以下、ドライオゾンという。）を400℃に加熱された処理室に導入した場合、細い二点鎖線の折れ線Fは比較のためにドライオゾンを500℃に加熱された処理室に導入した場合をそれぞれ示している。

【0012】

図2から明らかな通り、ウエットオゾンによる酸化膜形成方法の場合によれば、200℃、300℃、400℃、500℃という低温にもかかわらず、ドライオゾンによる酸化膜形成方法の場合に比べて六倍～四倍の酸化膜形成速度が得られている。このことから、オゾンを水中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成した気体を使用して被処理物を処理するステップとを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法によれば、ドライオゾンによる場合に比べて低い温度下において被処理物に酸化膜を形成し得ることが、実証されたことになる。

【0013】

ところで、以上の実験に際して、図1の実験装置における石英（SiO₂）からなるプロセスチューブの排気口の近くに白い堆積物が観測された。この堆積物を分析したところ、酸化シリコン（SiO₂）の粉末であることが判明した。この酸化シリコンの粉末は、プロセスチューブがウエットオゾンによってエッチングされて気相中に運び出され、それが非加熱部分で冷やされて析出したものと、考察される。この考察から、オゾンを水中でバブリングすることによって活性な気体を生成するステップと、生成された気体を使用して被処理物を処理するステップとを備えていることを特徴とする半導体装置の製造方法によれば、酸化シリコンをエッチングし得ることが、究明されたことになる。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態を図面に即して説明する。

【0015】

本実施の形態において、本発明に係る半導体装置の製造方法における酸化膜形成

工程は、図3に示されたバッチ式ホットウォール形酸化膜形成装置（以下、酸化膜形成装置という。）によって実施される。まず、図3に示された酸化膜形成装置10について説明する。酸化膜形成装置10は互いに同心円に配置されて筐体11に垂直に支持された均熱管12と反応管（プロセスチューブ）13とを備えている。外側に配置された均熱管12は炭化シリコン（SiC）等の耐熱性材料が使用されて、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されている。内側に配置された反応管13は石英（SiO₂）等の耐熱性材料が使用されて、上端が閉塞し下端が開口した円筒形状に形成されており、円筒の中空部は処理室14を形成している。反応管13の天井壁には複数の吹出口15が開設されており、天井壁の上には拡散部16が吹出口15を被覆するように突設されている。拡散部16には連絡管17の上端が接続されており、連絡管17の中間部は反応管13の外周面に沿って配管され、その下端は反応管13の下端部において径方向に配管された導入管18に接続されている。反応管13の下端部には排気管19の一端が接続されており、排気管19の他端はポンプ等からなる排気装置（図示せず）に接続されている。

【0016】

均熱管12の外側にはヒータユニット20が同心円に配されて配置されており、ヒータユニット20は筐体11に垂直に支持されている。ヒータユニット20は処理室14を全体にわたって均一または所定の温度分布に加熱するように構成されている。均熱管12の内側であって反応管13の外側（均熱管12と反応管13の間）には処理室14の温度を計測する熱電対21が垂直に敷設されており、ヒータユニット20は熱電対21の計測結果に基づいてフィードバック制御されるように構成されている。

【0017】

反応管13の下端開口部には、例えば、石英によって円盤形状に形成されたベース22が配置されており、ベース22は反応管13の下端面にシールリング23を介して密着することにより処理室14を気密封止するように構成されている。ベース22は円盤形状に形成されたシールキャップ24の上に取り付けられており、シールキャップ24には回転機構としての回転軸25が垂直に挿通されてい

る。ベース22の上には断熱キャップ26が垂直に設置されており、断熱キャップ26の上にはポート27が垂直に設置されている。回転軸25は断熱キャップ26およびポート27を回転させるように構成されている。ポート27は多数枚の被処理物としての基板すなわちウエハ29を中心を揃えて水平に配置した状態で保持するように構成されている。シールキャップ24はポートエレベータ28によって垂直に昇降されるように構成されている。

【0018】

導入管18には流量制御手段としてのマスフローコントローラ(MFC)38を介してオゾンを脱イオン水(純水)中においてバブリングさせて生成された酸化剤を供給する酸化剤供給装置30が接続されている。酸化剤供給装置30はオゾン32を生成するオゾナイザ31と、脱イオン水35が貯留されておりオゾナイザ31によって生成されたオゾン32を供給するオゾン供給管33の吹出口が脱イオン水35の中に浸漬されてバブリングされるバブラー34と、オゾン32が脱イオン水35の中においてバブリングされて生成されたOH*(OHラジカル)を含む酸化剤37をバブラー34から導入管18に供給する供給管36とを備えている。なお、39はバブラー34内の脱イオン水35を加熱することができるヒータであり、このヒータ39により、バブリングの際に脱イオン水35を加熱状態とすることもできる。バブリングの際の脱イオン水35の温度は、室温とするのがよいが、室温以上としてもよい。例えば、沸騰するような温度としても構わない。なお、バブリングに用いる液体としては、特に、脱イオン水(純水)が好ましい。純水が好ましいのは、純水中には不純物が極めて少なく、バブリングの際に、オゾンが水中の不純物に消費されるのを防ぐことができ、効率的にOHラジカルを発生させることができるからである。また、不純物が少ないと、質の良い酸化膜すなわち電気的特性が良好で安定性の高い膜を形成することができるというメリットもある。

【0019】

以下、前記構成に係る酸化膜形成装置による本発明の一実施の形態であるICの製造方法における酸化膜形成工程を説明する。

【0020】

酸化膜を形成すべきシリコンウエハ（以下、ウエハという。）29はポート27にウエハ移載装置（図示せず）によって装填（ウエハチャージング）される。指定された枚数のウエハ29がポート27に装填されると、ポート27はポートエレベータ28によって上昇されて反応管13の処理室14に搬入（ポートローディング）される。ポート27が上限に達すると、シールキャップ24、ベース22が、シールリング23を介して反応管13の下端部と密着し、反応管13をシール状態に閉塞するため、処理室14は気密に閉じられた状態になる。気密に閉じられると、処理室14は所定の圧力に排気管19によって排気され、ヒータユニット20によって200℃～500℃の酸化膜形成方法としては、比較的に低い所定の温度に加熱される。また、断熱キャップ26およびポート27が回転軸25によって回転される。

【0021】

続いて、オゾンを脱イオン水中においてバブリングさせて生成されたOH*を含む酸化剤37が、酸化剤供給装置30からマスフローコントローラ38を介して導入管18および連絡管17を経由して処理室14に供給される。すなわち、オゾナイザ31はオゾン32をオゾン供給管33の吹出口から脱イオン水35の中へ吹き出してバブリングさせる。オゾン32が脱イオン水35においてバブリングされると、前述した（1）式により、OH*を含む酸化剤37が生成し、バブラー34内の脱イオン水35の上方空間に放出する。この際、脱イオン水35であると、（1）式の反応が効果的に起こる。バブラー34内の脱イオン水35の上方空間に放出した酸化剤37はバブラー34から供給管36によって取り出され、マスフローコントローラ38を介して導入管18に供給される。導入管18に供給された酸化剤37は連絡管17を流れて拡散部16の内部室に至り、拡散部16の内部室において拡散して吹出口15から処理室14にシャワー上に吹き出す。なお、酸化剤37は、マスフローコントローラ38により所定の流量となるよう制御された状態で供給される。

【0022】

処理室14に供給された酸化剤37は排気管19の排気力によって処理室14を流下しながらウエハ29に接触して行くことにより、ウエハ29に酸化膜を形成

する。この際、ポート27が回転していることにより、酸化剤37はウエハ29の面内において均等に接触するので、ウエハ29に形成される酸化膜の膜厚分布は面内において均一になる。なお、この酸化膜の形成には酸化反応および熱CVD反応のいずれか一方または両方が寄与していると、考えられる。

【0023】

ここで、酸化剤供給装置30によって供給される酸化剤37は前述した通りに強力な酸化力を有するOH*を含んでいるので、酸化膜生成方法の処理温度としては比較的に低温の500°C以下であっても、ウエハ29に大きな酸化膜形成速度をもって酸化膜を形成することができ、酸化膜を短時間で形成することができる。

【0024】

そして、予め設定された処理時間が経過すると、ポート27がポートエレベータ28によって下降されることにより、処理済みウエハ29を保持したポート27が処理室14から元の待機位置に搬出（ポートアンローディング）される。

【0025】

以降、前述した作用が繰り返されてウエハ29が酸化膜形成装置10によってバッチ処理されて行く。

【0026】

前記実施の形態によれば、次の効果が得られる。

【0027】

1) オゾンを水中へバブリングさせてOH*を含む酸化剤を生成し、この酸化剤を処理室に供給することにより、酸化膜形成方法の処理温度としては比較的に低温の500°C以下であってもウエハに大きな酸化膜形成速度をもって酸化膜を形成することができるので、ウエハに酸化膜を比較的に低温下で短時間に形成することができる。

【0028】

2) オゾンを水中にバブリングさせてOH*を含む酸化剤を生成することにより、水蒸気とオゾンとを混合させることによってOH*を生成する場合に比べて、OH*を効率的に生成することができるので、OH*を利用した酸化膜形成方法

の実現を達成することができる。

【0029】

3) OH*はオゾンのように400℃以上の高温下でも分解しないことにより、OH*を含む酸化剤は充分な酸化膜形成速度が得られる400℃以上の温度下でも強力な酸化力を発揮することができるので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターンに悪影響が及ぼない最も高い温度（例えば、500℃）をもって、ウエハに酸化膜を短時間に形成することができる。

【0030】

4) オゾンを水中へバブリングさせてOH*を含む酸化剤を生成し、この酸化剤を処理室に供給して酸化膜を形成することにより、プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避することができる。

【0031】

5) 前記1)～4)により、酸化膜形成装置のスループットや性能および信頼性向上させることができる。

【0032】

6) オゾンを不純物を殆ど含まない脱イオン水の中へバブリングすることにより、バブリングの際にオゾンが水中の不純物に消費されることを抑制することができる、OH*の生成を効果的に起こさせることができる。また、不純物がないことから、質の良い膜を形成することができる。

【0033】

以下、本発明の第二の実施形態であるICの製造方法を説明する。ICの最小加工寸法が0.1μm以下になると、ゲート工程やコンタクト形成工程においては、本処理である成膜処理（ステップ）の前に前処理ステップとして、被処理物としての基板（ウエハ）の表面上の自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する基板表面クリーニング処理（ステップ）を連続的に実施する必要がある。本実施の形態に係るICの製造方法はこの前処理ステップに特徴を有するものである。すなわち、ウエハをロードロック室からクリーニングユニットに搬送して前洗浄処理を実施した後に、CVDユニットへ大気中にウエハを

出すことなく連続して搬送して本処理である成膜処理を実施する方法である。

【0034】

ところで、コンタクト形成工程の前洗浄処理を実施する従来のクリーニング装置としては、プラズマ励起させたエッティングガスを流すものや、エッティングガスを紫外線励起したものがある。しかし、コンタクトパターンのアスペクト比が大きくなったり形状が複雑になったりすると、従来のこの種のクリーニング装置においては、エッティングガスがホールの上部で消費されてしまい、ホールの底まで届かなかったり、紫外線がホールの底まで届かない場合がある。また、圧力を低く設定して活性種の平均自由行程（mean free path）を延ばすことにより、アスペクト比の高いコンタクトパターンのホールの底まで行き渡らせる工夫が、考えられる。しかしながら、プラズマは圧力が比較的に高い領域でなければ励起しないために、採用することができない。これに対し、本発明に係るオゾンを水中でバーリングして生成したOH*を含む気体は、圧力を低く設定して平均自由行程を延ばしたり、分圧を上げて使用することにより、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンであっても底まで行き渡らせることができる。

【0035】

本実施の形態に係るICの製造方法は、図4に示されたマルチチャンバ装置によって実施されるコンタクト形成工程を備えており、オゾンを水中へバーリングさせて生成したOH*を含む気体のエッティング特性を利用して基板表面上の自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する前洗浄ステップ（クリーニング工程）が実施されるものとして構成されている。

【0036】

図4に示されたマルチチャンバ装置40は、大気圧未満の圧力（以下、負圧という。）に耐えるロードロックチャンバ構造に構成された第一のウエハ移載室（以下、負圧移載室という。）41を備えており、負圧移載室41の筐体42は平面視が七角形で上下両端が閉塞した箱形状に形成されている。負圧移載室41の中央部には、負圧下でウエハ29を移載するウエハ移載装置（以下、負圧移載装置という。）43が設置されており、負圧移載装置43はスカラ形ロボット（sele

ctive compliance assembly robot arm。SCARA) によって構成されている。

。

【0037】

負圧移載室筐体42の七枚の側壁のうち正面側に位置する側壁には、搬入用予備室（以下、搬入室という。）44および搬出用予備室（以下、搬出室という。）45がそれぞれ隣接して連結されている。搬入室44の筐体および搬出室45の筐体はそれぞれ平面視が略菱形で上下両端が閉塞した箱形状に形成され、負圧に耐え得るロードロックチャンバ構造に構成されている。搬入室44および搬出室45の前側には、大気圧以上の圧力（以下、正圧という。）を維持可能な構造に構成された第二のウエハ移載室（以下、正圧移載室という。）46が隣接して連結されており、正圧移載室46の筐体は平面視が横長の長方形で上下両端が閉塞した箱形状に形成されている。正圧移載室46には正圧下でウエハ29を移載するウエハ移載装置（以下、正圧移載装置という。）47が設置されており、正圧移載装置47はスカラ形ロボットによって構成されている。正圧移載装置47は正圧移載室46に設置されたエレベータによって昇降されるように構成されるとともに、リニアアクチュエータによって左右方向に往復移動されるように構成されている。

【0038】

搬入室44と正圧移載室46との境にはゲートバルブ48が設置されており、搬出室45と正圧移載室46との境にはゲートバルブ49が設置されている。正圧移載室46の左側部分にはノッチ合わせ装置50が設置されている。正圧移載室46の正面壁には三つのウエハ搬入搬出口51、52、53が左右方向に並べられて開設されており、ウエハ搬入搬出口51、52、53はウエハ29を正圧移載室46に対して搬入搬出し得るように構成されている。これらのウエハ搬入搬出口51、52、53にはポッドオープナ54がそれぞれ設置されている。ポッドオープナ54はポッド57を載置する載置台55と、載置台55に載置されたポッド57のキャップを着脱するキャップ着脱機構56とを備えており、載置台55に載置されたポッド57のキャップをキャップ着脱機構56によって着脱することにより、ポッド57のウエハ出し入れ口を開閉するようになっている。ポ

ッドオープナ54の載置台55に対してはポッド57が、図示しない工程内搬送装置（RGV）によって供給および排出されるようになっている。

【0039】

負圧移載室筐体42の背面側に位置する四枚の側壁には第一CVDユニット61、第二CVDユニット62、アニールユニット63およびクリーニングユニット64がそれぞれ隣接して連結されている。第一CVDユニット61および第二CVDユニット62は枚葉式CVD装置によって構成されており、アニールユニット63は枚葉式熱処理装置によって構成されている。クリーニングユニット64はオゾンを水中へバブリングさせて生成したOH*を含む気体のエッチング特性を利用して自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質を除去する前洗浄ステップ（クリーニング工程）が実施されるものとして、図5に示されているように構成されている。

【0040】

図5に示されているように、クリーニングユニット64は石英等の耐蝕性を有する耐熱材料が使用されて形成されたプロセスチューブ71を備えており、プロセスチューブ71はウエハ29をクリーニング処理する処理室72を形成している。処理室72にはウエハ29を水平に保持する保持台73が設置されている。プロセスチューブ71の負圧移載室41との境にはウエハ搬入搬出口74が開設されており、ウエハ搬入搬出口74はゲートバルブ75によって開閉されるように構成されている。プロセスチューブ71には排気管76の一端が処理室72に連通するように接続されており、排気管76の他端は真空ポンプ等からなる排気装置（図示せず）に接続されている。プロセスチューブ71の外部には処理室72を加熱するヒータユニット77が設置されている。プロセスチューブ71にはオゾンを脱イオン水中においてバブリングさせて生成された気体（以下、エッティングガスという。）を処理室72に供給するエッティングガス供給装置80が接続されている。エッティングガス供給装置80はオゾン82を生成するオゾナイザ81と、脱イオン水85が貯留されておりオゾナイザ81によって生成されたオゾン82を供給するオゾン供給管83の吹出口が脱イオン水85の中に浸漬されてバブリングされるバブラー84と、オゾン82が脱イオン水85の中においてバブリ

ングされて生成されたOH*を含むエッティングガス87を処理室72に供給する供給管86とを備えている。なお、89はバブラー84内の脱イオン水85を加熱することができるヒータであり、このヒータ89により、バブリングの際に脱イオン水85を加熱状態とすることもできる。バブリングの際の脱イオン水85の温度は、室温とするのがよいが、室温以上としてもよい。例えば、沸騰するような温度としても構わない。エッティングガス供給装置80と処理室72との間にはエッティングガスの流量を制御する流量制御手段としてのマスフローコントローラ(MFC)88が設けられている。

【0041】

以下、前記構成に係るマルチチャンバ装置を使用したICの製造方法におけるコントラクト形成工程をクリーニングステップを主体にして説明する。

【0042】

ポッド57はポッドオープナ54の載置台55の上に工程内搬送装置から受け渡されて載置される。ポッド57のキャップがキャップ着脱機構56によって取り外され、ポッド57のウエハ出し入れ口が開放される。ポッド57がポッドオープナ54により開放されると、正圧移載室46に設置された正圧移載装置47はポッド57からウエハ29を一枚ずつ順次にピックアップし、搬入室44に搬入（ウエハローディング）し、一台のポッド57に収納された二十五枚のウエハ29を搬入室用仮置き台に移載して行く。ウエハ29の搬入室44への搬入が完了すると、ゲートバルブ48によって閉じられ、搬入室44が排気装置（図示せず）によって負圧に排気される。

【0043】

搬入室44が予め設定された圧力値に減圧されると、負圧移載室41側の搬入口がゲートバルブによって開かれるとともに、クリーニングユニット64のウエハ搬入搬出口74がゲートバルブ75によって開かれる。続いて、負圧移載室41の負圧移載装置43は搬入室44からウエハ29を一枚ずつピックアップして負圧移載室41に搬入し、クリーニングユニット64の処理室72へウエハ搬入搬出口74を通して搬入（ウエハローディング）するとともに、処理室72の保持台73の上に移載（セッティング）する。ウエハ29の保持台73への移載が終

了すると、クリーニングユニット64のウエハ搬入搬出口74がゲートバルブ75によって閉じられる。

【0044】

処理室72が閉じられると、処理室72は所定の圧力に排気管76によって排気され、ヒータユニット77によって200℃～500℃の所定の温度に加熱される。続いて、オゾンを脱イオン水中においてバブリングさせて生成されたOH*を含むエッチングガス87が、エッチングガス供給装置80からマスフローコントローラ88を通して処理室72に供給される。すなわち、オゾナイザ81はオゾン82をオゾン供給管83から脱イオン水85の中へ吹き出してバブリングさせる。オゾン82が脱イオン水85においてバブリングされると、OH*を含むエッチングガス87が生成し、バブラー84内の脱イオン水85の上方空間に放出する。バブラー84内の脱イオン水85の上方空間に放出したエッチングガス87はバブラー84から供給管86によって取り出され、マスフローコントローラ88により所定の流量となるよう制御されて、処理室72に供給される。処理室72に供給されたエッチングガス87はウエハ29の表面に接触することにより、ウエハ29の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッチングして除去（クリーニング）する。ここで、エッチングガス供給装置80によって供給されるエッチングガス87は前述した通りに強力な酸化力を有するOH*を含んでいるので、ウエハ29の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッチングして除去することができる。

【0045】

クリーニングユニット64において予め設定されたクリーニング処理時間が経過し、クリーニングが終了すると、クリーニング済みのウエハ29は負圧移載装置43によってクリーニングユニット64から負圧に維持された負圧移載室41に搬出（ウエハアンローディング）される。クリーニング済みのウエハ29がクリーニングユニット64から負圧移載室41に搬出されると、第一CVDユニット61のウエハ搬入搬出口がゲートバルブによって開かれる。続いて、負圧移載装置43はクリーニングユニット64から搬出したウエハ29を第一CVDユニッ

ト61へ搬入する。ウエハ29のクリーニングユニット64から第一CVDユニット61への移替え作業が完了すると、第一CVDユニット61がゲートバルブによって閉じられる。

【0046】

その後、第一CVDユニット61においては、処理室が気密に閉じられた状態で所定の圧力となるように排気管によって排気され、ヒータユニットによって所定の温度に加熱され、所定の原料ガスがガス導入管によって所定の流量だけ供給されることにより、予め設定された処理条件に対応する所望の第一膜がウエハ29に形成される。第一CVDユニット61において予め設定された成膜処理時間が経過すると、第一膜を成膜済みのウエハ29は負圧移載装置43によって第一CVDユニット61からピックアップされ、負圧に維持されている負圧移載室41に搬出（ウエハアンローディング）される。処理済みのウエハ29が第一CVDユニット61から負圧移載室41に搬出されると、第二CVDユニット62のウエハ搬入搬出口がゲートバルブによって開かれる。続いて、負圧移載装置43は第一CVDユニット61から搬出したウエハ29を第二CVDユニット62に搬入する。

【0047】

第二CVDユニット62では第一CVDユニット61における処理と同様の処理が行われることにより、第二膜が形成される。その後、第二膜を成膜済みのウエハ29は負圧移載装置43により、第二CVDユニット62より負圧移載室41を介してアニールユニット63へ搬送される。アニールユニットでは所定の雰囲気、所定の温度によりアニールが行われる。

【0048】

以上の作動が繰り返されることにより、搬入室44に一括して搬入された二十五枚のウエハ29についてクリーニングユニット64による基板表面洗浄装置、第一CVDユニット61による第一膜成膜処理、第二CVDユニット62による第二膜成膜処理およびアニールユニット63による熱処理(thermal treatment)が順次に実施されて行く。二十五枚のウエハ29について一連の所定の処理が完了すると、処理済みのウエハ29は空のポッド57に戻される。

【0049】

前記実施の形態によれば、次の効果が得られる。

【0050】

1) オゾンを水中でバブリングして生成したOH*を含むエッティングガスは、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンであっても底まで行き渡らせることができるので、アスペクト比が大きいコンタクトパターンや形状が複雑なコンタクトパターンの底の表面に形成された自然酸化膜や有機物汚染原因物質および金属汚染原因物質をエッティングして確実に除去することができる。

【0051】

2) オゾンを水中へバブリングさせてOH*を含むエッティングガスを生成し、このエッティングガスを処理室に供給することにより、プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避することができる。

【0052】

本発明の第三の実施の形態としては、熱CVD反応によって半導体酸化膜（例えば、 SiO_2 ）や金属酸化膜（例えば、 Ta_2O_5 ）等の薄膜を形成する工程を備えたICの製造方法がある。本実施の形態においては、原料ガス〔例えば、半導体元素を含むガスであるシランや、金属元素を含むガスであるペンタエトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)〕と、オゾンを水中でバブリングして生成したOH*を含む気体（酸化剤）とを、基板を収容した反応管内に供給し、所定の温度および所定の圧力に維持することによりCVD反応がなされる。この原料ガスと気体との熱CVD反応により、半導体酸化膜や金属酸化膜が基板すなわちウエハ上に形成される。

【0053】

本発明の第四の実施の形態としては、酸化シリコンをエッティングする工程を備えたICの製造方法がある。本実施の形態においては、オゾンを水中でバブリングして生成したOH*を含む気体（エッティングガス）が反応室（エッティング室）に供給され、所定の温度および所定の圧力でエッティングされる。オゾンを水中でバ

ブリングして生成したOH*を含むエッティングガスは、前述した通り酸化シリコンに対しエッティング特性を有するので、酸化シリコンを大きな選択比をもってエッティングすることができる。なお、本実施の形態は、半導体膜（例えば、シリコン塗化膜）や金属膜（例えば、アルミニウム）にも適用することができる。

【0054】

なお、前記した各実施の形態においては、活性な気体を発生させるのに、オゾンを脱イオン水中でバブリングする場合について説明したが、バブリングに用いる液体は、オゾンをバブリングすることによりOH基を含む物質すなわちOHラジカルを発生させることのできる液体であればよく、少なくとも水素原子（H）を含む液体であればよい。さらに、酸素原子（O）を含む液体、すなわち、少なくとも水素原子（H）と酸素原子（O）を含む液体であっても構わない。また、少なくともOH基を含む液体であっても構わない。例えば、純水ではなく、単なる水（H₂O）であってもよい。なお、H₂O以外にも、過酸化水素水（H₂O₂）や、塩化水素（HCl）溶液等も用いることができると、考えられる。

【0055】

なお、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々に変更が可能であることはいうまでもない。

例えば、オゾンを水中へバブリングさせて生成された気体は、有機物の洗浄や雑菌の殺菌等にも適用することができ、ICの製造方法だけではなく、食品製造や医療等の分野における酸化処理や洗浄処理全般に適用することができる。

【0056】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、低温下においても酸化膜を形成することができ、また、微細で複雑な空間であってもエッティングすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の原理を説明するための実験装置を示す模式図である。

【図2】

その実験結果を示すグラフである。

【図3】

本発明の一実施の形態である酸化膜形成装置を示す側面断面図である。

【図4】

本発明の第二の実施の形態であるマルチチャンバ装置を示す一部省略平面断面図である。

【図5】

そのクリーニングユニットを示す側面断面図である。

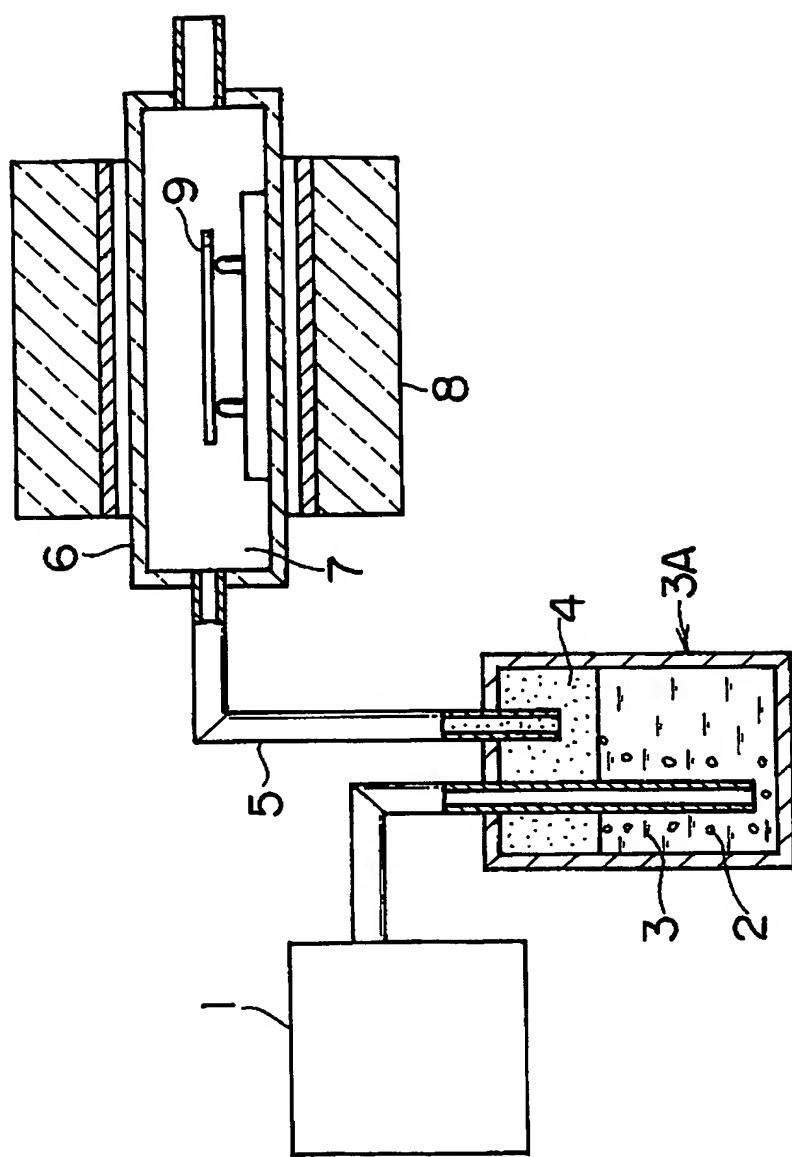
【符号の説明】

1 0 …酸化膜形成装置（基板処理装置）、1 1 …筐体、1 2 …均熱管（均熱管）、1 3 …反応管（プロセスチューブ）、1 4 …処理室、1 5 …吹出口、1 6 …拡散部、1 7 …連絡管、1 8 …導入管、1 9 …排気管、2 0 …ヒータユニット、2 1 …熱電対、2 2 …ベース、2 3 …シールリング、2 4 …シールカップ、2 5 …回転軸、2 6 …断熱カップ、2 7 …ポート、2 8 …ポートエレベータ、2 9 …ウエハ（被処理物）、3 0 …酸化剤供給装置、3 1 …オゾナイザ、3 2 …オゾン、3 3 …オゾン供給管、3 4 …バブラー、3 5 …脱イオン水、3 6 …供給管、3 7 …酸化剤（オゾンが脱イオン水の中においてバブリングされて生成されたOH*を含む気体）、3 8 …マスフローコントローラ、3 9 …ヒータ、4 0 …マルチチャンバ装置（基板処理装置）、4 1 …負圧移載室（ウエハ移載室）、4 2 …負圧移載室筐体、4 3 …負圧移載装置（ウエハ移載装置）、4 4 …搬入室（搬入用予備室）、4 5 …搬出室（搬出用予備室）、4 6 …正圧移載室（ウエハ移載室）、4 7 …正圧移載装置（ウエハ移載装置）、4 8 、4 9 …ゲートバルブ、5 0 …ノッチ合わせ装置、5 1 、5 2 、5 3 …ウエハ搬入搬出口、5 4 …ポッドオープナ、5 5 …載置台、5 6 …カップ着脱機構、5 7 …ポッド（基板キャリア）、6 1 …第一CVDユニット、6 2 …第二CVDユニット、6 3 …アニールユニット、6 4 …クリーニングユニット、7 1 …プロセスチューブ、7 2 …処理室、7 3 …保持台、7 4 …ウエハ搬入搬出口、7 5 …ゲートバルブ、7 6 …排気管、7 7 …ヒータユニット、8 0 …エッティングガス供給装置、8 1 …オゾナイザ、8 2 …オゾン、8 3 …オゾン供給管、8 4 …バブラー、8 5 …脱イオン水、8 6 …供給管、8 7 …エッティングガス（オゾンを脱イオン水中においてバブリングさせて生

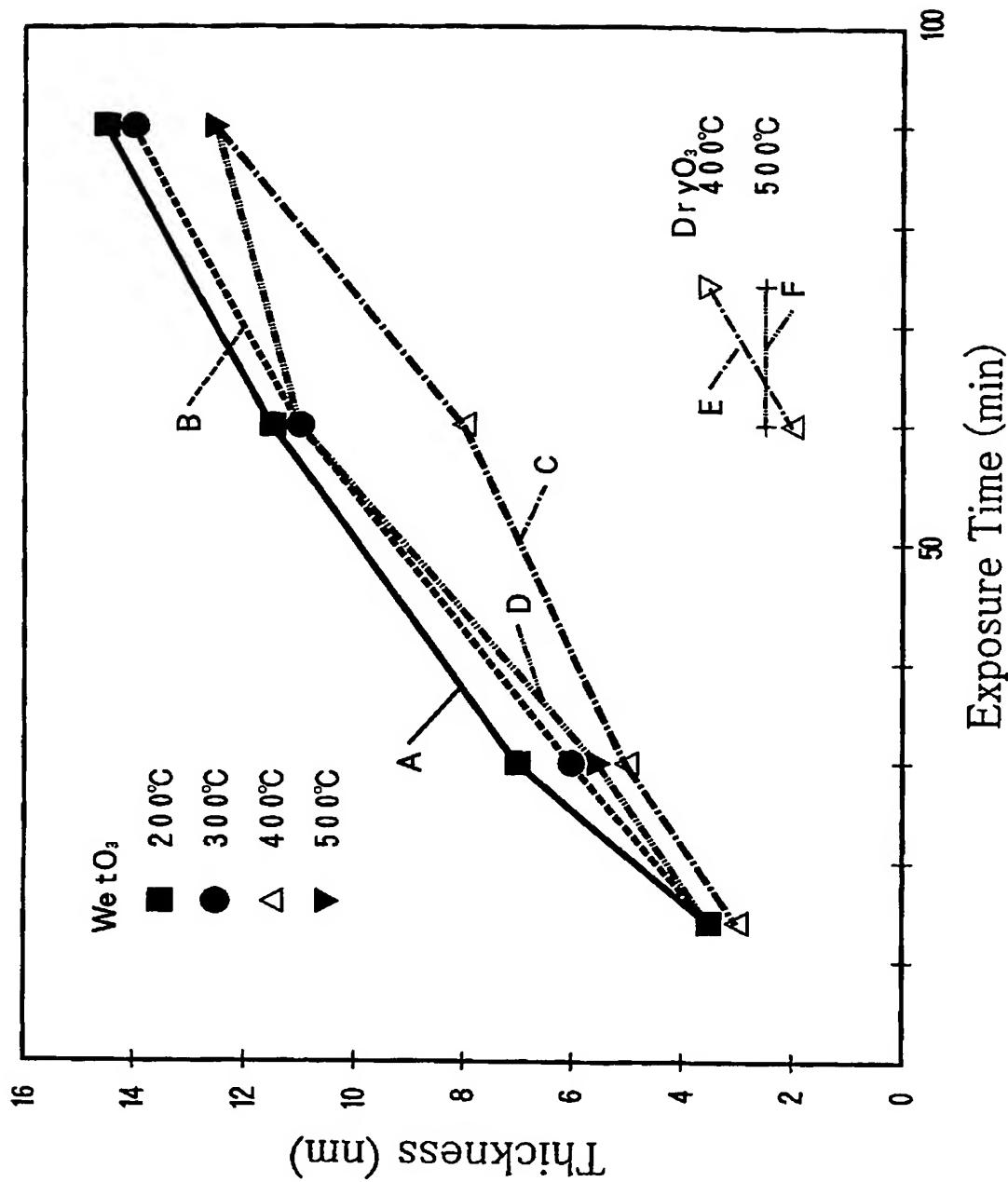
成された気体)、88…マスフローコントローラ、89…ヒータ。

【書類名】 図面

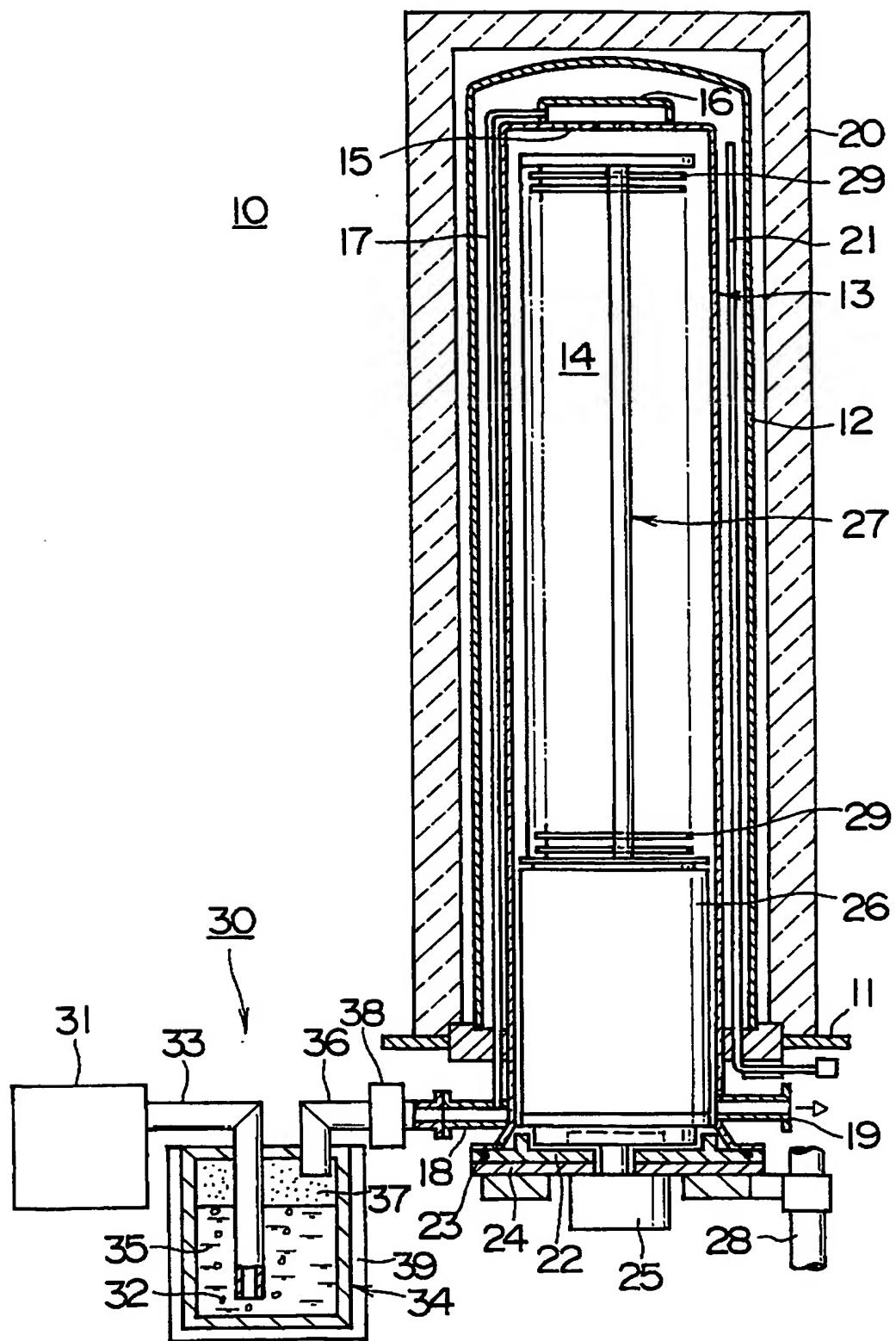
【図1】



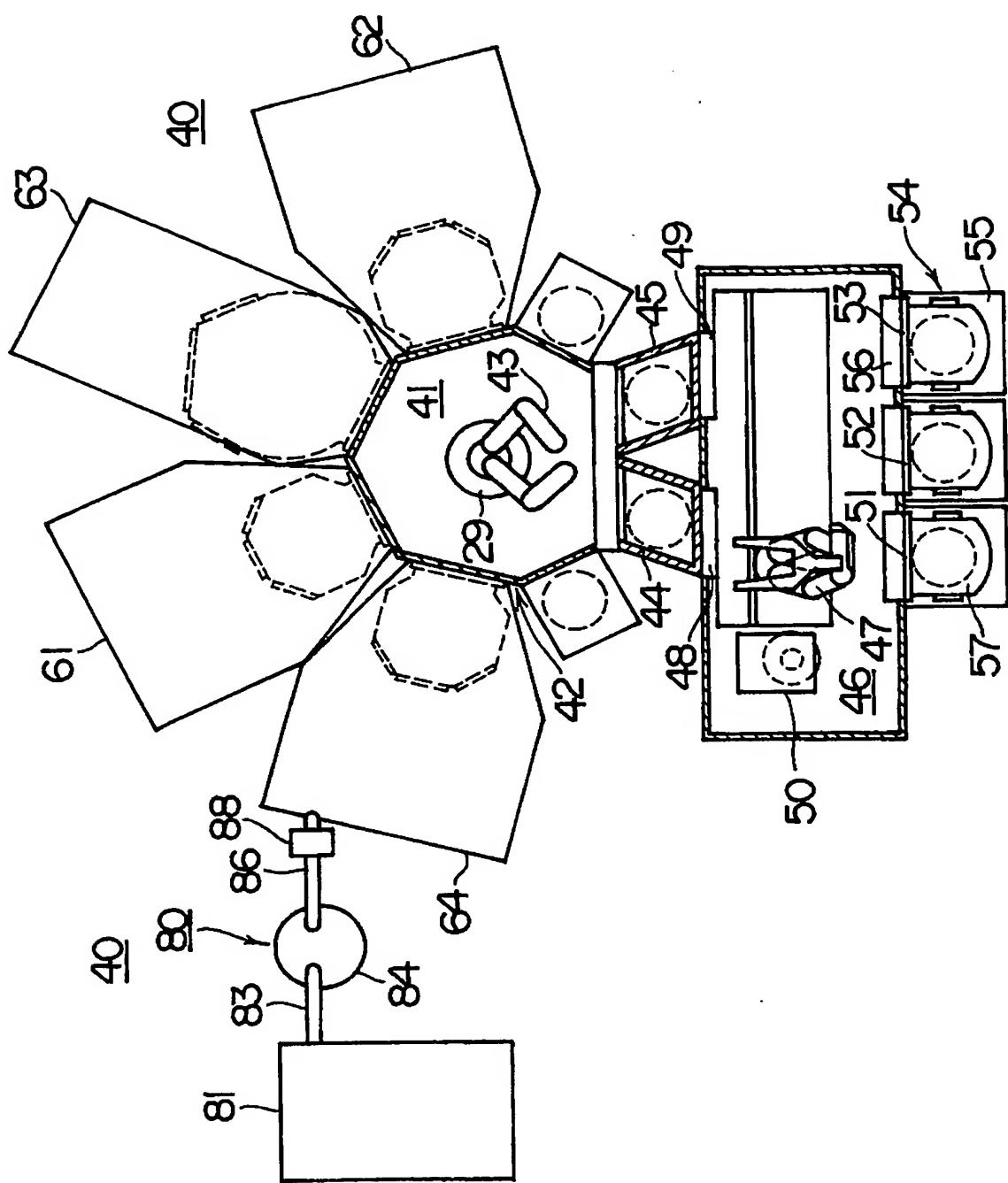
【図2】



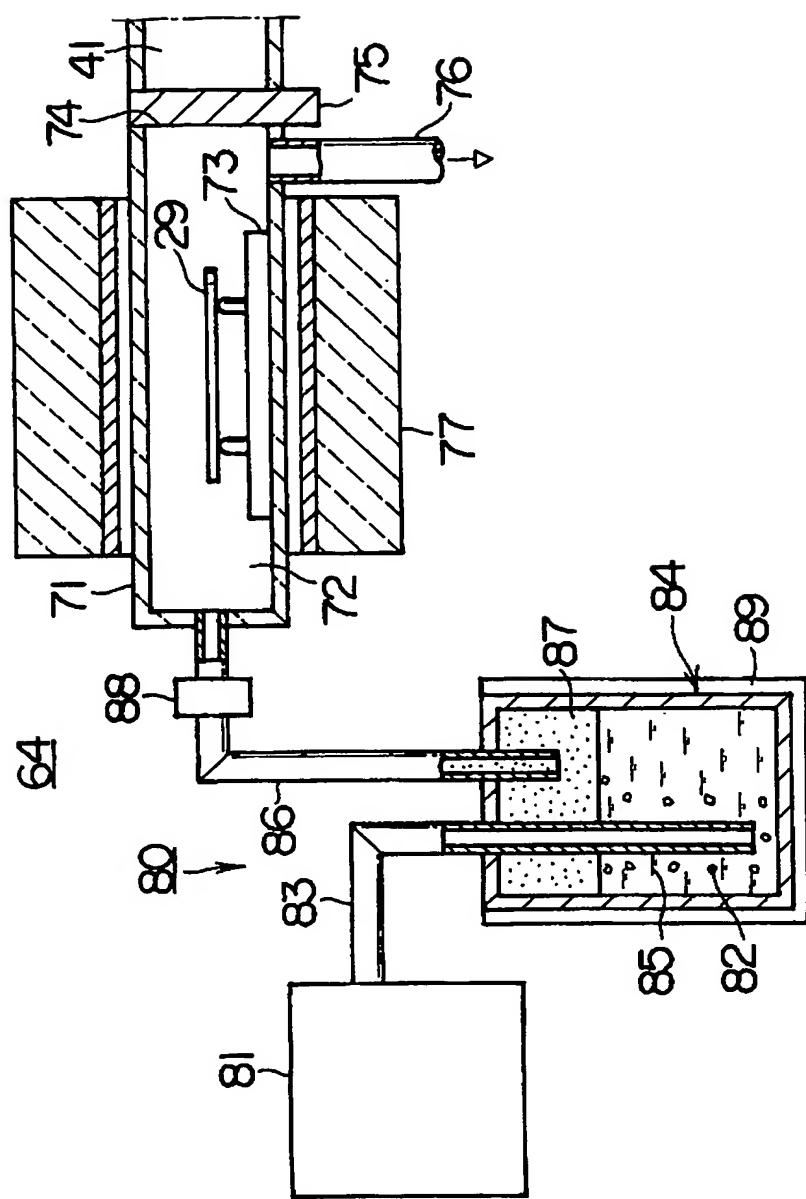
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温下において酸化膜を短時間で形成する。

【解決手段】 酸化膜形成装置 10 の導入管 18 には、オゾン 32 を生成するオゾナイザ 31 と、脱イオン水 35 が貯留されオゾナイザ 31 のオゾン 32 を供給するオゾン供給管 33 が脱イオン水 35 の中に浸漬されてバブリングされるバブラー 34 と、オゾン 32 のバブリングで生成した OH* を含む酸化剤 37 を供給する供給管 36 とを具備した酸化剤供給装置 30 が、接続されている。

【効果】 オゾンを水中でバブリングして生成した OH* を含む酸化剤は強力な酸化力を有するので、ウエハに酸化膜を比較的に低温下で短時間に形成できる。プラズマを使用せずに済むので、ウエハに先に形成された半導体素子や回路パターン等にプラズマダメージを与えるのを未然に回避できる。酸化膜形成装置のスループットや性能および信頼性を向上させることができる。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-276076 |
| 受付番号 | 50201416237 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 藤居 建次 1409 |
| 作成日 | 平成14年 9月27日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|--|
| 【提出日】 | 平成14年 9月20日 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 000001122 |
| 【住所又は居所】 | 東京都中野区東中野三丁目14番20号 |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社日立国際電気 |
| 【特許出願人】 | |
| 【識別番号】 | 502344097 |
| 【住所又は居所】 | 石川県辰口町旭台1-50 |
| 【氏名又は名称】 | 堀田 將 |
| 【代理人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 100085637 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区西新宿8丁目9番5号 セントラル 西新宿I-201号 梶原・岡部特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 梶原 辰也 |

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-276076

【補正をする者】

【識別番号】 000001122

【氏名又は名称】 株式会社日立国際電気

【補正をする者】

【識別番号】 502344097

【氏名又は名称】 堀田 将

【代理人】

【識別番号】 100085637

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶原 辰也

【手続補正 1】**【補正対象書類名】** 特許願**【補正対象項目名】** 発明者**【補正方法】** 変更**【補正の内容】****【発明者】****【住所又は居所】** 石川県能美郡辰口町字旭台一丁目 50 番地**【氏名】** 堀田 將**【発明者】****【住所又は居所】** 石川県金沢市窪六丁目 268-4**【氏名】** 中田 靖則**【発明者】****【住所又は居所】** 石川県松任市中町 35**【氏名】** 関 雅夫**【発明者】****【住所又は居所】** 東京都中野区東中野三丁目 14 番 20 号 株式会社日立
国際電気内**【氏名】** 堀井 貞義**【発明者】****【住所又は居所】** 東京都中野区東中野三丁目 14 番 20 号 株式会社日立
国際電気内**【氏名】** 宮 博信**【発明者】****【住所又は居所】** 東京都中野区東中野三丁目 14 番 20 号 株式会社日立
国際電気内**【氏名】** 橋場 祥晶

【手続補正 2】**【補正対象書類名】** 特許願**【補正対象項目名】** 特許出願人**【補正方法】** 変更**【補正の内容】****【特許出願人】****【識別番号】** 000001122**【氏名又は名称】** 株式会社日立国際電気**【特許出願人】****【住所又は居所】** 石川県能美郡辰口町字旭台一丁目 50 番地**【氏名又は名称】** 堀田 將**【その他】** 本願願書中、発明者「堀田將」の欄および出願人「堀田將」の欄の住所を正しくは「石川県能美郡辰口町字旭台一丁目 50 番地」とするところ、「石川県辰口町旭台 1-50」と誤りましたので、本願願書の同発明者の欄を
[手続補正 1]、同特許出願人の欄を [手続補正 2] の
通り訂正する次第です。**【プルーフの要否】** 要

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-276076 |
| 受付番号 | 50201554334 |
| 書類名 | 手続補正書 |
| 担当官 | 藤居 建次 1409 |
| 作成日 | 平成14年10月21日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|--|
| 【提出日】 | 平成14年10月16日 |
| 【補正をする者】 | |
| 【識別番号】 | 000001122 |
| 【住所又は居所】 | 東京都中野区東中野三丁目14番20号 |
| 【氏名又は名称】 | 株式会社日立国際電気 |
| 【補正をする者】 | |
| 【識別番号】 | 502344097 |
| 【住所又は居所】 | 石川県能美郡辰口町字旭台一丁目50番地 |
| 【氏名又は名称】 | 堀田 將 |
| 【代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100085637 |
| 【住所又は居所】 | 東京都新宿区西新宿8丁目9番5号 セントラル 西新宿1-201号 梶原・岡部特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 梶原 辰也 |

次頁無

特願2002-276076

出願人履歴情報

識別番号 [000001122]

1. 変更年月日 2001年 1月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中野区東中野三丁目14番20号
氏 名 株式会社日立国際電気

特願2002-276076

出願人履歴情報

識別番号 [502344097]

1. 変更年月日 2002年 9月20日
[変更理由] 新規登録
住 所 石川県辰口町旭台1-50
氏 名 堀田 將
2. 変更年月日 2002年10月16日
[変更理由] 住所変更
住 所 石川県能美郡辰口町字旭台一丁目50番地
氏 名 堀田 将